

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

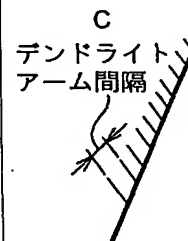
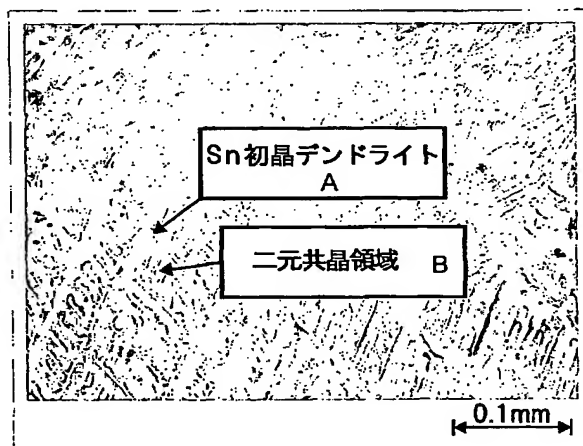
(10) 国際公開番号
WO 2004/033745 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 2/08
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012999
(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-298691
2002 年 10 月 11 日 (11.10.2002) JP
特願 2002-298692
2002 年 10 月 11 日 (11.10.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)
(72) 発明者; および
(73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 靖人 (GOTO, Yasuto) [JP/JP]; 〒804-8501 福岡県 北九州市 戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内 Fukuoka (JP). 山口 伸一 (YAMAGUCHI, Shinichi) [JP/JP]; 〒804-8501 福岡県 北九州市 戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内 Fukuoka (JP). 黒崎 将夫 (KUROSAKI, Masao) [JP/JP]; 〒804-8501 福岡県 北九州市 戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内 Fukuoka (JP).
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: HOT-DIPPED Sn-Zn PLATING PROVIDED STEEL PLATE OR SHEET EXCELLING IN CORROSION RESISTANCE AND WORKABILITY

(54) 発明の名称: 耐食性および加工性に優れた熔融Sn-Zn系めっき鋼板



A...Sn PRIMARY CRYSTAL DENDRITE
B...BINARY EUTECTIC REGION
C...SPACING OF DENDRITE ARMS

(57) Abstract: A Pb-free hot-dipped Sn-Zn plating provided steel plate or sheet having excellent corrosion resistance and workability, which is especially suitable as a material for automobile fuel tanks. In particular, a hot-dipped Sn-Zn plating provided steel plate or sheet, comprising a steel plate or sheet having, formed on its surface, a hot-dipped plating layer comprising 1 to 8.8 mass% of Zn and the balance composed of 91.2 to 99.0 mass% of Sn and unavoidable impurities and/or incidental components, wherein the plating layer comprises Sn dendrites having arms whose interspace is filled with Sn-Zn binary eutectic tissue, and wherein the area ratio of Sn dendrites in the plating layer is in the range of 5 to 90% while the arm spacing of Sn dendrites is 0.1 mm or less. Preferably, a hot-dipped Sn-Zn plating provided steel plate or sheet excelling in corrosion resistance and workability, comprising a steel plate or sheet having, formed on its surface, a discontinuous FeSn₂ alloy phase overlaid with a layer whose composition is Sn-(1 to 30 mass%)Zn. Still preferably, the surface roughness in terms of RMS of the discontinuous FeSn₂

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

alloy phase is in the range of 0.1 to 2.5 μ m.

(57) 要約: 優れた耐食性と加工性を有し、特に自動車燃料タンク材料として好適なPbフリーの溶融Sn-Zn系めっき鋼板を提供するもので、1~8.8質量%のZnと残部がSn: 91.2~99.0質量%および不可避免の不純物および/又は付随的成分からなる溶融めっき層を鋼板表面に形成した溶融Sn-Zn系めっき鋼板であって、めっき層が、Snデンドライト品とSnデンドライトのアーム間をSn-Zn二元共晶組織で埋められており、しかもそのめっき層中に占めるSnデンドライトの面積率が5~90%であり、また、Snデンドライトのアーム間隔が0.1mm以下である溶融Sn-Zn系めっき鋼板であり、好ましくは、鋼板表面に不連続なFeSn₂合金相を有し、そのFeSn₂合金相の面積率が1%以上100%未満であり、その上層にSn-(1~30質量%) Znの組成を有し、更に好ましくは不連続なFeSn₂合金相の表面粗度がRMSで0.1~2.5 μ mである耐食性と加工性に優れた溶融Sn-Zn系めっき鋼板である。

明 細 書

耐食性および加工性に優れた溶融Sn-Zn系めっき鋼板

技術分野

本発明は、優れた耐食性、接合性、加工性を兼備し、自動車燃料タンク材料、家庭用電気機械、産業機械材料として好適な溶融Sn-Zn系めっき鋼板に関するものである。

背景技術

従来、燃料タンク材料としてこれまで耐食性・加工性・はんだ性（溶接性）等の優れたPb-Sn合金めっき鋼板が主として用いられ、自動車用燃料タンクとして幅広く使用されている。一方、Sn-Zn合金めっき鋼板は、例えば、特開昭52-130438号公報のように、ZnおよびSnイオンを含む水溶液中で電解する電気めっき法で主として製造されてきた。Snを主体とするSn-Zn合金めっき鋼板は、耐食性やはんだ性に優れており電子部品などに多く使用されてきた。

また、Snめっき鋼板は、Snの有する優れた耐食性と加工性から、食缶、飲料缶用途を主として広く使用されている。しかしながら、食缶内部等の溶存酸素の無い環境では、Snは地鉄を犠牲防食することが知られているが、酸素の存在する環境下では地鉄からの腐食が進行しやすいという欠点がある。これを補う技術として、Znを20～40%添加したSn-Znめっき鋼板を電子部品、自動車部品等への後めっき分野に適用する技術が特開平6-116794号公報に開示されている。しかし、これは電気めっき法によるもので、Snの電気めっきは電流密度が低いため、コスト、生産性上の理由で高付着量は困難であった。

そこで、自動車燃料タンク用途でこのSn-Znめっき鋼板が優れた特性を有することが知見され、特開平8-269733号公報および特開平8-269734号公報において、溶融Sn-Znめっき鋼板が開示されている。

上述の自動車用燃料タンク素材として使用されてきたPb-Sn合金めっき鋼板は、各種の優れた特性（例えば、加工性・タンク内面耐食性・はんだ性・シーム溶接性等）が認められ愛用されてきたが、近年の地球環境認識の高まりにつれPbフリー化の方向に移行しつつある。一方、Sn-Zn電気合金めっき鋼板は、主としてはんだ性等の要求される電子部品として腐食環境がさほど厳しくない用途で使用されてきた。

また、溶融Sn-Znめっき鋼板は、確かに優れた耐食性、加工性、半田性を有するものである。しかし、近年、更なる耐食性の向上が求められている。Sn-Znめっき鋼板では、加工を受けていない平面部でもZn偏析に起因する孔食が発生する場合があるが、特に塩害環境を想定した塩水噴霧試験では赤錆発生に至るまでの期間が短く、塩害環境中の耐食性は十分とはいえない。犠牲防食能を更に向上させるためにはZnの添加量を増やせば良いのであるが、Zn量が高くなりすぎるとめっき層の主体がSnからZnへと移行していき、Zn自体の溶出がSnよりも遙かに大きいため、めっき層自体の耐食性が損なわれる。更に、この溶融Sn-Znめっき鋼板は、Fe, Zn, Snの1種以上を含む合金層を有するもので、その合金層は厚く連続的に成長している。合金層は一般的にめっき金属と地鉄の反応物で、金属間化合物層である。従って一般に脆性な層で、厚く成長すると加工時に亀裂を生じたり、内部で層状剥離を誘起したりすることがある。そういう意味から、連続した厚い合金層を有する溶融Sn-Znめっき鋼板はやや加工性に劣る傾向があった。

また、厚い合金層を有するSn-Znめっき鋼板はSn-Zn凝固組織でZnの偏析がおきやすい傾向にある。これは連続した均質な合金層上では、めっき凝固の核発生が少ないため粗大な凝固組織になるためである。粗大な凝固組織ではZnの偏析がおきやすくSn-Znめっき鋼板は耐食性にやや劣る傾向がある。

発明の開示

本発明の第1の目的は、耐食性、加工性、溶接性が高度にバランスし、Pbを使用しない溶融Sn-Zn系めっき鋼板を提供する。

また、本発明の第2の目的は、溶融Sn-Zn系めっき鋼板において合金層が厚く形成されることによる加工性と耐食性の低下を防止し、加工性、耐食性を高度にバランスした溶融Sn-Zn系めっき鋼板を提供する。

本発明者らは、Pbを含まず防錆能向上させた防錆鋼板を提供することを目的に、めっき組成・組織を種々検討し、本発明に至ったものである。本発明は、1～8.8質量%のZnと残部がSn：91.2～99.0質量%および不可避免的不純物および／または付随的成分からなる溶融めっき層を鋼板表面に形成した溶融Sn基めっき鋼板であって、該めっき表面が、Snデンドライト晶とSnデンドライトのアーム間をSn-Zn二元共晶組織が埋めていることを特徴とする溶融Sn-Zn系めっき鋼板である。そのめっき表面に占めるSnデンドライトの面積率が5～90%であり、また、Snデンドライトのアーム間隔が0.1mm以下であることが望ましい。また、めっき層の下層に、Ni、Co、Cuの1種または2種以上を合計で0.5質量%以上含有する厚み3.0μm以下の合金層を有すること、めっき層表面に、無機化合物あるいは有機化合物、またはその複合物よりなる後処理層を有することもある。

更に本発明者らは、溶融Sn-Zn系めっき鋼板のSn-Zn系めっき層

と地鉄との界面に生成する FeSn_2 合金相に着目し、その構成とめっき鋼板の特性について詳細に調査し、この合金相を適正に制御することで、より高い性能が得られるとの知見を得、本発明を完成させたものである。その趣旨は FeSn_2 合金相の分布、粗度を制御することにより、優れためっき化工性、耐食性を得ることである。本発明の要旨は次のとおりである。

(1) 1～8.8質量%のZnと残部がSn：91.2～99.0質量%および不可避免的不純物および／または付随的成分からなる熔融めっき層を鋼板表面に形成した熔融Sn基めっき鋼板であって、該めっき表面が、Snデンドライト晶とSnデンドライトのアーム間をSn-Zn二元共晶組織が埋めていることを特徴とする耐食性および加工性に優れた熔融Sn-Znめっき鋼板。

(2) めっき表面に占めるSnデンドライトの面積率が5～90%であることを特徴とする(1)に記載の耐食性および加工性に優れた熔融Sn-Znめっき鋼板。

(3) Snデンドライトのアーム間隔が0.1mm以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載の耐食性および加工性に優れた熔融Sn-Znめっき鋼板。

(4) 鋼板表面と熔融Sn-Znめっきとの間に不連続な FeSn_2 合金相を有し、その FeSn_2 合金相の面積率が1%以上100%未満であり、その上層にSn-Znめっき層を有することを特徴とする(1)～(3)のいずれかの項に記載の耐食性および加工性に優れた熔融Sn-Znめっき鋼板。

(5) 鋼板表面の不連続な FeSn_2 合金相の表面粗度がRMSで0.1～2.5 μm であることを特徴とする(4)に記載の耐食性および加工性に優れた熔融Sn-Znめっき鋼板。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明のめっき層を示す図である。

図 2 は、比較例のめっき層を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明について詳細に説明する。

鋼鑄片を熱間圧延・酸洗・冷間圧延・焼鈍・調質圧延等の一連の工程を経た焼鈍済みの鋼板、また圧延材を被めっき材として、圧延油あるいは酸化膜の除去等の前処理を行った後、めっきを行う。鋼成分については、燃料タンクの複雑な形状に加工できる成分系であること、鋼－めっき層界面の合金層の厚みが薄くめっき剥離を防止できること、燃料タンク内部および外部環境における腐食の進展を抑制する成分系である必要がある。

本発明では、Sn－Zn合金めっきは溶融めっき法で行うことを基本とする。溶融めっき法を採用した最大の理由は、めっき付着量の確保のためである。電気めっき法でも長時間の電解を行えばめっき付着量は確保できるが、経済的ではない。本発明で狙うめっき付着量範囲は、 $20 \sim 150 \text{ g/m}^2$ （片面）と比較的厚目付の領域であり、溶融めっき法が最適である。さらにめっき元素の電位差が大きい場合、適切に組成を制御することは困難を伴うため、Sn－Zn合金は溶融めっき法が最適である。

次に、めっき組成のZnの限定理由であるが、燃料タンク内面と外面における耐食性のバランスにより限定したものである。タンク外面は、完璧な防錆能力が必要とされるためタンク成形後に塗装される。したがって、塗装厚みが防錆能力を決定するが、素材としてはめっき層のもつ防食効果により赤錆を防止する。特に、塗装のつきまわりの悪い部位ではこのめっき層のもつ防食効果は極めて重要と

なる。Sn基めっきのZnの添加でめっき層の電位を下げ、犠牲防食能を付与する。そのためには1質量%以上のZnの添加が必要である。Sn-Zn二元共晶点である8.8質量%を超える過剰なZnの添加は、Snデンドライトが晶出しない、融点上昇をひきおこし、めっき下層の金属間化合物層の過剰な成長につながる等の理由で8.8質量%以下とする必要がある。

一方、タンク内面での腐食は、正常なガソリンのみの場合には問題とならないが、水の混入・塩素イオンの混入・ガソリンの酸化劣化による有機カルボン酸の生成等により、かなり激しい腐食環境が出現する。もし、穿孔腐食によりガソリンがタンク外部に漏れた場合、重大事故につながる恐れがあり、これらの腐食は完全に防止されねばならない。上記の腐食促進成分を含む劣化ガソリンを作製し、各種条件下での性能を調べたところ、Znを8.8質量%以下含有するSn-Zn合金めっき皮膜は極めて優れた耐食性を発揮することが確認された。

Znを全く含まない純SnまたはZn含有量が1質量%未満の場合、腐食環境中に暴露された初期より、めっき金属が地鉄に対し犠牲防食能を持たないため、タンク内面ではめっきピンホール部での孔食、タンク外面では早期の赤錆発生が問題となる。一方、Znが8.8質量%を超えて多量に含まれる場合、Znが優先的に溶解し、腐食生成物が短期間に多量に発生するため、キャブレターの目詰まりを起こしやすい問題がある。また、Zn含有量が多くなることによってめっき層の加工性も低下し、Sn基めっきの特長である良プレス成形性を損なう。さらに、Zn含有量が多くなることによってめっき層の融点上昇とZn酸化物に起因し、はんだ性が大幅に低下する。

したがって、本発明におけるSn-Zn合金めっきにおけるZn含有量は、1～8.8質量%の範囲、更により十分な犠牲防食作用を得るに

は3.0～8.8質量%の範囲にすることが望ましい。

尚、めっき層の耐食性等を目的として、めっき層中に付随的成分を含有させることは、本発明の主旨を損なうものではない。

例えば、耐食性を向上させるために、In, Bi, Mg, Cu, Cd, Al, S, Ti, Zr, Hf, Pb, As, Sb, Fe, Co, Niの1種または2種以上を合計1質量%以下含有させることができる。

次に、めっき組織の限定理由であるが、本発明では最も重要であり、燃料タンク内面と外面における耐食性と製造性のバランスとにより限定したものであり、めっき表面がSnデンドライト晶とSnデンドライトのアーム間をSn-Zn二元共晶組織が埋めていることを特徴とする。

Znは前述の様に、Sn基めっきにおいて犠牲防食能を付与することにより、タンク内外面での腐食を制御しているが、かかる腐食環境において、Zn自体は本来溶出する速度が速いため、めっき層にZn偏析部があるとその部位だけ優先的に溶出してしまい、その部位で穿孔腐食をおこしやすい状態となってしまう。

本発明のめっき組成域では、通常、熔融Sn-Znめっき組織は初晶Snとスパンクル状の二元共晶組織の混在した凝固組織となる。このときZnはスパンクル-スパンクル粒界に特に偏析しやすくなっている。スパンクル-スパンクル粒界にZnが偏析しやすい理由は明確ではないが、Znと親和性の高い微量の不純物が影響していると考えられる。このスパンクル-スパンクル粒界に偏析したZnは前述のように腐食の起点になり、穿孔腐食をおこしやすい状態をひきだす。

このようなZnの偏析をなくすことは、初晶のSnを積極的にデンドライトとして発達させ、スパンクルの成長を抑制することにより可能となる。本発明の組成域ではSnが初晶として晶出するため、Snデンドライトがネットワーク状に凝固初期にめっき層に張りめぐらさ

れば、共晶反応で生成するスパングル状の二元共晶はデンドライトのアームに成長を抑制され大きく発達できない。そのため、巨大なスパングル同士がぶつかり合うことはなくなり、スパングルースパングル粒界に偏析するZnはなくなり、タンク内外面での耐食性が著しく向上する。

Snのデンドライトを積極的に発達させるために、Snのデンドライトの成長起点を増やしてやればよい。この熔融めっきの凝固過程は鋼板側の拔熱が大きく、めっき／地鉄の界面側から凝固していく。したがって、熔融めっき層の下層の合金層に微細な凹凸をつけるか、地鉄そのものに微細な凹凸をつければ、デンドライトの成長起点をつくることができる。合金層に微細な凹凸をつけるには、熔融めっきと鋼板との合金化反応を制御すればよく、具体的にはプレめっきの種類、めっき浴温、浸漬時間を制御すればよい。プレめっきの種類としてはNi, Co, Cuの単体やFeとの合金あるいはこれらの金属同士の合金であっても良い。プレめっき量としては $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ 程度で十分である。また、地鉄表面に凹凸をつけるには熔融めっき前の圧延工程にて表面粗度を付与してやればよい。

例えば、熔融めっき工程前にプレNiめっきを電気めっき法により 0.1 g/m^2 鋼板に施し、浴温 240°C のSn-Znめっき浴に5秒間浸した後めっき鋼板をSn-Zn浴から引き上げることににより、めっき／地鉄界面にRMS $1.5 \mu\text{m}$ の微細な凹凸の合金層を発達させ、デンドライトを合金層の凹部を起点として成長させ、その結果熔融めっき最表層までデンドライト状の凝固組織を得ることができる。

次に、めっき表面に占めるSnデンドライトの面積率は5～90%であることが望ましい。5%未満ではSnデンドライトによる共晶スパングルの成長を十分に抑制できないことがある。一方、90%を越えると相対的にZnの絶対量が不足し、めっき層全体に犠牲防食をうま

く作用させることができなくなることがある。Snデンドライト量はめっき組成と凝固速度を制御することにより変更することができる。

また、Snデンドライトのアーム間隔は0.1mm以下であることが望ましい。デンドライトのアーム間隔が0.1mmより大きい場合はアーム間で共晶スパングルが成長してしまうことがある。特に0.1mm以上の直径（楕円形状の場合は長径と短径の平均）の共晶スパングル同士がぶつかり合ったスパングルースパングル粒界は顕著にZnが偏析しやすくなる傾向にある。このためスパングルを直径0.1mm以上に発達させないためにも、デンドライトのアーム間隔は0.1mm以下であることが望ましい。デンドライトアームの間隔はデンドライトの成長起点を増やす（めっき／地鉄の表面凹凸を微細化する）か、凝固速度を速めることで小さくすることができる。

例えば、Sn-Znめっき浴から引き上げた直後にワイピング付着量を制御した後に、液相線温度から共晶温度までの温度域を包含する235℃から195℃までを平均冷却速度30℃／秒以上で冷却凝固させることでデンドライトアーム間隔を0.1mm以下とすることができる。

本発明では、めっき層表面を更に無機化合物あるいは有機化合物、またはその複合物よりなる後処理を行うことにより万全の耐食性が期待される。この処理はSn-Znめっき層とは非常に馴染みが良く、微小ピンホール等の欠陥部を被覆したり、めっき層を溶解させピンホールを修復したりする効果があり耐食性を大幅に向上させる。

次に、本発明は、鋼板表面に不連続なFeSn₂合金相を有し、そのFeSn₂合金相の面積率が1%以上100%未満であり、その上層に上述のSn-Znのめっき層を有する。さらには不連続なFeSn₂合金相の表面粗度がRMSで0.1~2.5 μmであることを特徴とする。

尚、本発明において、不連続とは、鋼板全面が完全に覆われては

いないという状態を意味する。

不連続な FeSn_2 合金相の面積率は1%以上100%未満とする。1%未満ではほとんど合金化が進んでいないことになり、上層のSn-Zn系めっき層のめっき密着性が著しく低下する。また、100%となると連続した脆い合金層が生成していることになり、加工時に亀裂を生じたり、内部で層状剥離を誘起したりすることがあり、加工性に劣る傾向がある。

また、連続した合金層を有するSn-Znめっき鋼板はSn-Zn凝固組織でZnの偏析がおきやすい傾向にある。これは連続した合金層上では、めっき凝固の核発生が少ないため、粗大な凝固組織になるためである。粗大な凝固組織ではZnの偏析がおきやすくSn-Znめっき鋼板は耐食性にやや劣る傾向がある。したがって、 FeSn_2 合金相の面積率は100%未満とする。 FeSn_2 合金相の面積率は、よりこのましくは、3~90%である。

この面積率は地鉄表面の FeSn_2 の被覆率で定義され、この求め方は、Sn-Zn系めっき層のみを5%NaOH等の剥離液中で電解剥離し、 FeSn_2 合金相を露出させ、SEM、EPMA等で表面を観察することによる。地鉄にはほとんどSnが含有されていないためEPMAにより識別可能で、また FeSn_2 相は特定の結晶形態を有するため、SEM観察でも識別可能である。

Sn-Zn系めっきの厚みは特に限定するものではないが、薄すぎると十分な耐食性を得ることはできず、逆に厚すぎると特に溶接性に影響を及ぼすので、1~50 μm の厚さが好ましい。Sn-Znめっきの方法は特に限定するものではないが、例えばゼンジマー法あるいはフラックス法により熔融めっきを行うことにより、Sn-Znめっきが生成される。

さらに不連続な FeSn_2 合金相の表面粗度がRMSで0.1~2.5 μm とす

る。合金相は上層のめっき層と地鉄の密着性において重要な役割を果たす。RMSが $0.1\mu\text{m}$ 未満では投錨効果（アンカー効果）といわれる物理的効果が薄れ、めっき密着性が低下する。また、RMSが $0.1\mu\text{m}$ 未満では、非常に平滑な状態になっており、このような平滑面上での熔融めっきの凝固組織は非常に粗大化しやすく、Sn-Zn系めっき鋼板においてはZnの偏析が起りやすくなり、耐食性がやや低下する。したがって、RMSは $0.1\mu\text{m}$ 以上とする。

一方、RMSが $2.5\mu\text{m}$ を越えると、合金相とめっき層の界面が非常に荒れた状態になり、局所的な上層のSn-Znめっき層の実効厚みが変化することになる。めっき層の厚みが薄いと必然的に耐食性が低下することになる。めっき層の厚みが厚いとスポット溶接時の局部接触抵抗が大きくなり異常発熱を誘起し溶接性が低下することになる。また、合金相とめっき層の界面が非常に荒れた状態では、Sn-Znめっき最表層の粗度も大きくなる傾向があり、外観上も好ましくない。したがって、RMSは $2.5\mu\text{m}$ 以下とする。

RMSは自乗平均粗さを意味し、ある区間の粗さ曲線の自乗の積分値を区間長さで除し、平方根をとったものである。測定は面積率を求める際に行った同様の方法により、Sn-Zn系めっき層のみを剥離し、市販の粗度計で測定することにより求められる。FeSn₂合金相は、熔融Sn-Znめっき浴中の反応で生成されるものである。もとよりFeとSnは反応性が高い上、Sn-Znの二元共晶温度が約 200°C であることから、熔融Sn-Znめっきの浴温はそれ以上の高い温度で作業されており、この浴中では比較的短時間でFeとSnは合金化する。しかしながら、浴温が高すぎたり、反応時間が長すぎたりすると、FeSn₂合金相は厚く連続的に成長してしまう。

FeSn₂合金相を連続的な層に生成させないためには、熔融Sn-Znめっき浴の作業温度を好ましくは 250°C 未満かつ鋼板の浴中の浸漬

時間を5秒未満にすることにより可能となる。あるいは熔融Sn-Znめっき前に地鉄表面を不連続な薄い電気めっき皮膜（プレめっき皮膜）で覆って、プレめっき皮膜が被覆部と非被覆部の熔融Sn-Znめっき中での反応差を利用することによる方法でも可能である。プレめっき皮膜は特に限定するものではないが、例えばNi, Co, Cu等を $0.01 \sim 0.1 \text{ g/m}^2$ 程度電気めっきすることで可能である。

本発明では、めっき層表面を更に無機化合物あるいは有機化合物、またはその複合物よりなる後処理を行うことにより万全の耐食性が期待される。この処理はSn-Znめっき層とは非常に馴染みが良く、微小ピンホール等の欠陥部を被覆したり、めっき層を溶解させピンホールを修復したりする効果があり耐食性を大幅に向上させる。

Sn-Zn系めっき層の表面に種々の後処理を施すことも可能である。その目的は、初期防錆、酸化皮膜の成長防止、溶接性等である。後処理は特に限定されるものではないが無機化合物、有機化合物、またはその混合物からなり、付着量が片面 $0.005 \sim 2 \text{ g/m}^2$ であることが望ましい。皮膜の種類として、酸化皮膜、水酸化皮膜、陽極酸化皮膜、化成皮膜、有機樹脂皮膜等があるが、特に種類あるいは製造法を限定するものではない。また処理の仕方として、片面処理、両面同一処理、両面異処理がありうるが、本発明においては、特に規定せず、どのような処理も可能である。

使用するめっき原板の組成も特に限定するものではない。しかし高度な加工性を要求される部位には、加工性に優れたIF鋼の適用が望ましく、さらには溶接後の溶接気密性、二次加工性等を確保するためにBを数ppm添加した鋼板が望ましい。加工性を要求されない用途に対しては、Alキルド鋼の適用が望ましい。また鋼板の製造法としては通常の方法によるものとする。鋼成分は例えば転炉-真空脱ガス処理により調節されて溶製され、鋼片は連続鑄造法等で製造

され、熱間圧延される。

さらに、めっき後の後処理として、クロメート等の化成処理、有機樹脂被覆以外に、溶融めっき後の外觀均一化処理であるゼロスパングル処理、めっきの改質処理である焼鈍処理、表面状態、材質の調整のための調質圧延等があり得るが、本発明においては特にこれらを限定せず、適用することも可能である。

実施例

(実施例 1)

板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板に、電気めっき法によりワット浴からNiめっきを 0.1 g/m^2 （片面あたり）施した。この鋼板に塩化亜鉛、塩化アンモニウム及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布した後、Sn-Zn溶融めっき浴に導入した。めっき浴と鋼板表面を反応させた後めっき浴より鋼板を引き出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い、めっき付着量（Sn+Znの全付着量）は 40 g/m^2 （片面あたり）に制御した。ガスワイピングの後、エアジェットクーラーにて冷却速度を種々変化させ溶融めっき層を凝固し、Snデンドライトの面積率、アーム間隔を変更した。

この鋼板の金属組織を調べるため、めっき表層より、SnとZnの分布状態をEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）にて分析し、Snデンドライトの面積率とSnデンドライトのアーム間隔を任意の100点平均により算出した。発明例の一例として表1のNo. 1の凝固組織を図1に示す。タンク外面の塩害環境での耐食性はSST960時間後の赤錆発生面積率で評価し、赤錆面積率10%以下を良好とした。タンク内面の耐食性は圧力容器中にて、100℃で一昼夜放置した強制劣化ガソリンに10vol%の水を添加し腐食液を作製した。この腐食液350ml中にて、ピードつき引抜加工を行っためっき鋼板（板厚

減少率15%、30×35mm端面・裏面シール)を45℃×3週間の腐食試験を行い、溶出した金属イオンのイオン種と溶出量を測定した。溶出量は総金属量200ppm未満を良好とした。

デンドライトのアームの間隔は、図1に併せて示したように、隣り合うアームの間隔(アーム同士が平行でない場合は、アーム長手方向におけるほぼ中央の値を代表値として)とした。

表1のNo. 1～5までの発明例では、いずれも使用に十分耐えうる特性を有している。No. 6の比較例ではZn質量%が低いため、十分な犠牲防食効果を有しておらず外面耐食性にやや劣る。No. 7, 8の比較例ではZn質量%が高く、もはやSnデンドライトが晶出せずZn偏析が助長されるため、内外面のいずれの耐食性も低下した。

(実施例2)

板厚0.8mmのRMSで1.5 μ mの粗度を付与した冷延鋼板をゼンジャー方式で圧延油を加熱除去した後に鋼板表面を還元し、Sn-8質量%Znめっき浴に導入した。RMSは自乗平均粗さを意味し、ある区間の粗さ曲線の自乗の積分値を区間長さで除し、平方根をとったものである。めっき浴と鋼板表面を反応させた後めっき浴より鋼板を引き出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い、めっき付着量(Sn+Znの全付着量)は40 g/m²(片面あたり)に制御した。

表1のNo. 9に示すように、この鋼板の金属組織を調べるため、めっき表層より、SnとZnの分布状態をEPMA(電子プローブマイクロアナライザー)にて分析したところ、Snデンドライトとデンドライトアーム間を埋める二元共晶の組織であり、Snデンドライトの面積率は30%、Snデンドライトのアーム間隔は0.06mmであった。タンク外面の塩害環境での耐食性はSST960時間後には白錆は発生しているものの赤錆は発生せず良好な耐食性を有していた。また、タンク内面の耐食性は溶出した金属イオンはめっき層のZnが極微量溶出して

おり、溶出量は15ppmであり良好であった。

(実施例 3)

板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板に、電気めっき法によりワット浴からNiめっきを 3.0 g/m^2 （片面あたり）平滑かつ均一に施した。この鋼板に塩化亜鉛、塩化アンモニウム及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布した後、Sn-Zn溶融めっき浴に導入した。めっき浴と鋼板表面を均一に反応させた後めっき浴より鋼板を引き出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い、めっき付着量（Sn+Znの全付着量）は 40 g/m^2 （片面あたり）に制御した。

表1のNo. 10に示すように、この鋼板の金属組織を調べるため、めっき表層より、SnとZnの分布状態をEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）にて分析したところ、平均直径0.6mmの共晶スパンクルが認められ、Snデンドライトの晶出はなかった。尚、この場合には、粒界にZnの偏析が見られた（図2参照）。タンク外面の塩害環境での耐食性はSST960時間後の赤錆発生面積率は80%であり、孔食が多数発生していた。また、タンク内面の耐食性は溶出した金属イオンはZnとFeが溶出しており、溶出量は180ppmであり孔食が発生していた。

表 1

No.	実 施 例	めっき組成	めっき層			外面耐食性		内面耐食性	総合 評価	備 考
			組 織	Snデンドライト 面積率(%)	Snデンドライト アーム間隔(mm)	赤錆面積率 (%)	金属溶出量 (ppm)			
1	1	Sn－8質量%Zn	Snデンドライト＋アーム間二元共晶	40	0.05	2	35	○	発明例	
2		Sn－8質量%Zn	Snデンドライト＋アーム間二元共晶	20	0.08	5	70	○	発明例	
3		Sn－8質量%Zn	Snデンドライト＋アーム間二元共晶	10	0.15	8	160	△	発明例	
4		Sn－4質量%Zn	Snデンドライト＋アーム間二元共晶	60	0.06	7	25	○	発明例	
5		Sn－2質量%Zn	Snデンドライト＋アーム間二元共晶	80	0.05	9	10	△	発明例	
6		Sn－0.5質量%Zn	Snデンドライト＋アーム間二元共晶	95	0.20	30	40	×	比較例	
7		Sn－10質量%Zn	初晶Zn＋スパングル二元共晶	－	－	15	600	×	比較例	
8		Sn－15質量%Zn	初晶Zn＋スパングル二元共晶	－	－	12	1300	×	比較例	
9	2	Sn－8質量%Zn	Snデンドライト＋アーム間二元共晶	30	0.06	0	15	○	発明例	
10	3	Sn－8質量%Zn	スパングル二元共晶	－	－	80	1800	×	比較例	

総合評価：○…耐食性良好、△…使用可、×…使用不可

(実施例 4)

通常の転炉－真空脱ガス処理により鋼を溶製し、鋼片とした後、通常の条件で熱間圧延、冷間圧延、連続焼鈍工程を行い、焼鈍鋼板（板厚0.8mm）を得た。しかる後、フラックス法でSn－Znめっきを行った。フラックスは ZnCl_2 水溶液をロール塗布して使用し、Znの組成は0～60質量%まで変更した。浴温は205～400℃とし、浸漬時間は8秒とし、めっき後ワイピング法によりめっき付着量を片面当たり40 g / m²に調整した。これらの燃料タンクとしての性能を評価した。このときの評価方法は下に記述した方法によった。また、性能評価結果を表2に示す。

① FeSn₂合金相の面積率とRMS

Sn－Znめっき鋼板のSn－Zn層のみを電解剥離法で剥離した。電解剥離は、5 % NaOH溶液中で行い、電流密度は10mA / cm²とした。その後、剥離面の表面をEPMAにより倍率1000倍で任意の3視野を分析し、各々FeSn₂合金相の生成した面積率を求め、その平均を求めた。FeSn₂合金相は特定の結晶形態を示すためにSEMでも十分判定が可能であるが、より正確に面積率を求めるにはEPMAによりSn元素が検出された面積を測定すればよい。電解剥離後にSnが検出された場所にはFeSn₂合金相が存在していることを示している。また、FeSn₂合金相を露出させたサンプルのRMSを市販の装置により測定した。表示は表裏の平均値とした。RMSは自乗平均粗さを意味し、ある区間の粗さ曲線の自乗の積分値を区間長さで除し、平方根をとったものである。

② めっき層加工性の評価

ドロビーード試験を行った。このときの金型はビーード部：4 R、ダイス型：2 Rであり、油圧により押付け力1000kgで圧下した。試験片の幅は30mmであり、引き抜いた後のビーード通過部のめっき損傷

状況を400倍の断面観察により調査した。観察長は20mmとし、めっき層のクラック発生を評価した。

〔評価基準〕

○：めっき層の欠陥無し

△：めっき層にクラックが発生

×：成形可能だが、めっき層に局部剥離発生

③ 耐食性試験

JIS Z2135に準拠したSST試験20日を行い、白錆、赤錆発生状況を観察した。

〔評価基準〕

○：赤錆発生無し、白錆発生3%以下

△：赤錆発生無し、白錆発生20%以下

×：赤錆発生

表 2

No.	めっき浴		FeSn ₂ 相		加工性	耐食性	総合評価	備考
	組成 (Zn質量%)	浴温 (°C)	面積率 (%)	RMS (μ m)				
11	0	240	20	0.8	○	×	×	比較例
12	0	300	45	1.1	○	×	×	比較例
13	0	400	100	3.1	×	△	×	比較例
14	2	240	20	1.2	○	△	○～△	発明例
15	2	300	35	1.9	○	○	○	発明例
16	2	350	50	2.1	△	○	○～△	発明例
17	2	400	100	2.4	×	△	×	比較例
18	8	205	0.5	0.04	△	△	△	発明例
19	8	220	3	0.07	○	△	○～△	発明例
20	8	240	15	1.4	○	○	○	発明例
21	8	300	40	1.3	○	○	○	発明例
22	8	350	55	1.8	△	○	○～△	発明例
23	8	400	100	1.9	×	△	×	比較例
24	15	300	30	1.2	△	○	○	比較例
25	15	350	70	2.0	△	○	○～△	比較例
26	15	400	100	2.2	×	△	×	比較例
27	25	350	90	1.7	△	△	△	比較例
28	25	400	100	2.4	×	△	×	比較例
29	35	350	100	2.6	×	△	×	比較例
30	35	400	100	2.8	×	△	×	比較例

総合評価： ○：加工性、耐食性とも優れる、

△：使用可、 ×：使用不可

表 2 において、本発明例である No. 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22 はいずれも加工性、耐食性に問題はなく、十分に実用特性を満足するものとなった。

一方、比較例の No. 11, 12, 13 は Zn が含有されていないため、腐食電位の低下による犠牲防食能が薄れ、十分な耐食性を得ることができていない。さらに、No. 13 では FeSn_2 合金相が連続的に生成してしまったため、加工性の低下が認められる。No. 17, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 についても No. 13 と同様に FeSn_2 合金相が連続的に生成してしまったため、加工性の低下が認められる。

さらに、No. 29, 30 については、溶融 Sn-Zn めっき浴の組成が Zn 主成分に遷移していき、Zn による犠牲防食能は向上しているが、逆に Zn に起因する白錆の発生と、融点上昇、すなわちめっき浴温の上昇に伴う FeSn_2 合金相の過剰な成長を抑制できなくなっている。No. 18 では FeSn_2 合金相の生成が不十分であり、めっき密着性不良起因により加工性がやや低下し、さらには Sn-Zn 層が粗大な凝固組織となり Zn の偏析がおこり耐食性もやや低下した。No. 19 でも Sn-Zn 層が粗大な凝固組織となり Zn の偏析がおこり耐食性もやや低下している。

産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明は優れた耐食性、溶接性、加工性を兼備し、自動車燃料タンク材料、家庭用電気機械、産業機械材料として好適な溶融 Sn-Zn 系めっき鋼板の提供を可能とするものであり、これまで Pb 系めっきを適用していた箇所へ有害性の無い Sn 系めっきの適用が可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 1～8.8質量%のZnと残部がSn：91.2～99.0質量%および不可避免的不純物および／または付随的成分からなる熔融めっき層を鋼板表面に形成した熔融Sn基めっき鋼板であって、該めっき表面が、Snデンドライト晶とSnデンドライトのアーム間をSn-Zn二元共晶組織が埋めていることを特徴とする耐食性および加工性に優れた熔融Sn-Znめっき鋼板。

2. めっき表面に占めるSnデンドライトの面積率が5～90%であることを特徴とする請求項1に記載の耐食性および加工性に優れた熔融Sn-Znめっき鋼板。

3. Snデンドライトのアーム間隔が0.1mm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の耐食性および加工性に優れた熔融Sn-Znめっき鋼板。

4. 鋼板表面と熔融Sn-Znめっきとの間に不連続な FeSn_2 合金相を有し、その FeSn_2 合金相の面積率が1%以上100%未満であり、その上層にSn-Znめっき層を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかの項に記載の耐食性および加工性に優れた熔融Sn-Znめっき鋼板。

5. 前記不連続な FeSn_2 合金相の表面粗度がRMSで0.1～2.5 μm であることを特徴とする請求項4に記載の耐食性および加工性に優れた熔融Sn-Znめっき鋼板。

Fig.1

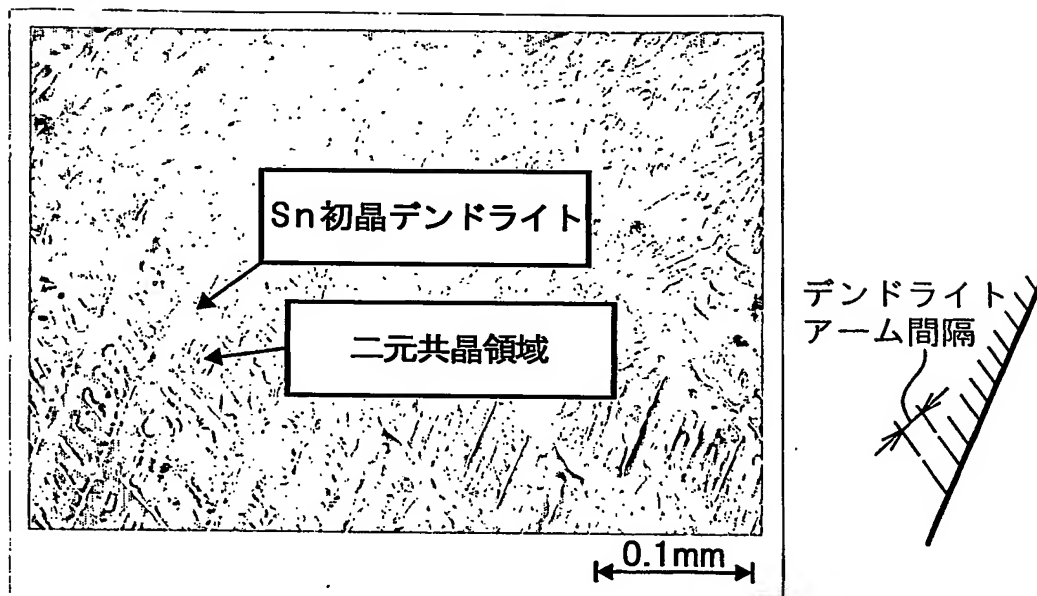
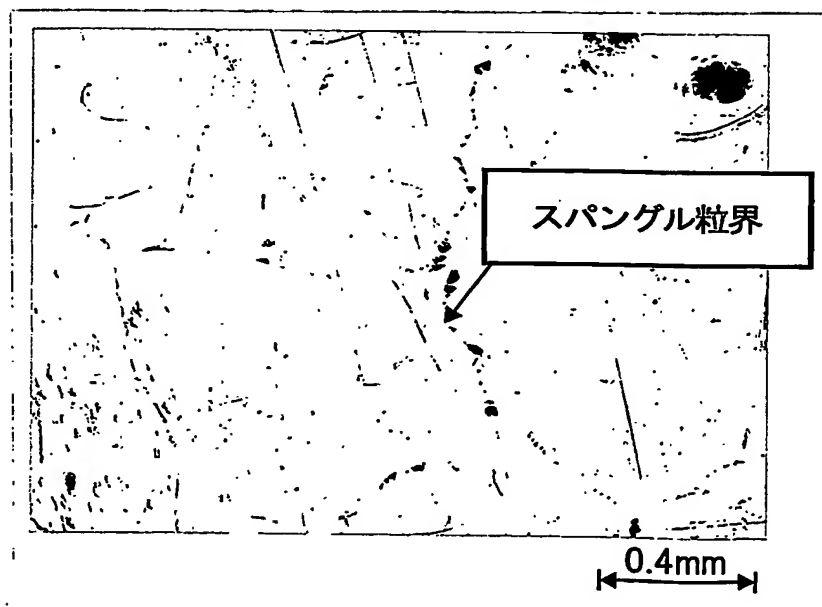


Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C23C2/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C23C2/00-2/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/30560 A1 (Nippon Steel Corp.), 03 October, 1996 (03.10.96), Claims; tables 14 to 17 & EP 763608 A1 & US 5827618 A1 & AU 5121996 A & JP 9-71851 A & JP 9-71879 A & JP 9-3658 A & JP 8-325692 A & JP 8-269662 A & JP 8-269735 A & JP 8-269734 A & JP 8-269733 A	1-5
A	JP 2000-119833 A (Nippon Steel Corp.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims; table 3 (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 December, 2003 (19.12.03)

Date of mailing of the international search report
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C23C 2/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C23C 2/00 - 2/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 96/30560 A1 (新日本製鐵株式会社) 1996. 10.03, 請求の範囲, 表14-17 & EP 763608 A1 & US 5827618 A1 & AU 5121996 A & JP 9-71851 A & JP 9-71879 A & JP 9-3658 A & JP 8-325692 A & JP 8-269662 A & JP 8-269735 A & JP 8-269734 A & JP 8-269733 A	1-5
A	JP 2000-119833 A (新日本製鐵株式会社) 200 0.04.25, 特許請求の範囲, 表3 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.12.03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

國方 康伸



4E

3134

電話番号 03-3581-1101 内線 3423